

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286983

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/70	C Q D		C 0 9 K 11/70	C Q D
11/80	C P M		11/80	C P M
	C Q E			C Q E
11/81	C Q F		11/81	C Q F
11/86	C P X		11/86	C P X
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-100499

(22) 出願日 平成8年(1996)4月22日

(71) 出願人 000005843

松下電子工業株式会社

大阪府高槻市幸町1番1号

(72) 発明者 岸本 良雄

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(72) 発明者 近藤 利文

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(72) 発明者 東 亨

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 従来よりも高輝度でかつ輝度劣化が少ない蛍光体を提供する。

【解決手段】 Ca, Ba, Sr, Mg, 及びAl源となり得るこれら金属を含む酸化物、塩酸や磷酸や硝酸や珪酸や炭酸等の金属塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物、シュウ酸やマレイン酸等の有機金属塩等の各化合物を所定量秤量し、これらを1000～1600℃の温度範囲で焼成して、組成が $(Ba_{0.9}Mg_{0.1})O \cdot 1.5Al_2O_3 \cdot 0.1P_2O_5 \cdot 0.1SiO_2 : Eu^{2+}$ である蛍光体を得る。この蛍光体の紫外線励起による輝度は従来の(既存の)蛍光体である $BaMg_2Al_{14}O_{27} : Eu^{2+}$ のそれよりも大きく、またこの蛍光体を用いて作製された蛍光ランプのライフ特性(2000時間点灯後の光束維持率)は、前記従来の(既存の)蛍光体を用いて作製した蛍光ランプのそれよりも優れたものになる。

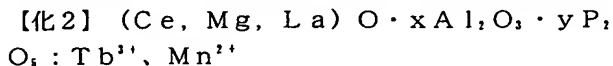
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(化1)で示される蛍光体。



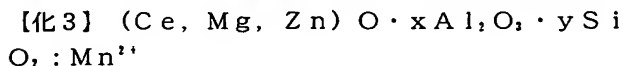
(式中、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $x + y + z \leq 3$ である。)

【請求項2】 下記一般式(化2)で示される蛍光体。



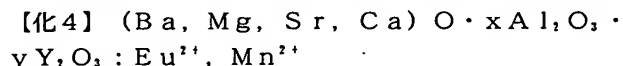
(式中、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y \leq 3$ である。)

【請求項3】 下記一般式(化3)で示される蛍光体。



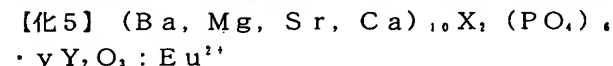
(式中、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y \leq 3$ であり、 $(\text{Ce}, \text{Mg}, \text{Zn})$ は $\text{Ce}$ 、 $\text{Mg}$ 、及び $\text{Zn}$ のうちの少なくとも一種の元素を含むことを表している。)

【請求項4】 下記一般式(化4)で示される蛍光体。



(式中、 $0 < x < 8$ 、 $0 < y \leq 0.1$ である。)

【請求項5】 下記一般式(化5)で示される蛍光体。



(式中、 $\text{X}$ はハロゲン元素、 $0 < y \leq 0.1$ であり、 $(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ca})$ は $\text{Ba}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、及び $\text{Ca}$ のうちの少なくとも一種の元素を含むことを表している。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は紫外線で励起されて蛍光発光する蛍光体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 蛍光ランプは内側に蛍光体膜(層)を形成したガラス管内に水銀とアルゴンガスとが封入されるもので、簡単な構造で効率が良く明るい蛍光発光が得られるという特徴を持っている。一般に蛍光ランプには低圧水銀蒸気を用いた低圧水銀放電ランプと、高圧水銀蒸気を用いた高圧水銀放電ランプとがある。高圧水銀放電ランプは、可視光～紫外線を発生するガラス管(内管)が高温になることから、このガラス管(内管)の外に更にガラス管(外管)を設けた二重管構造からなるものであり、その外管の内壁の一部に蛍光体膜を形成したものである。

【0003】 低圧水銀放電ランプでは水銀蒸気からの紫外線のほとんどを蛍光体層によって可視光に変換するのに対し、高圧水銀放電ランプでは水銀蒸気から発光した可視光線が直接光源となり、蛍光体層による蛍光(蛍光体層で変換されて得られる可視光線)は補助的に使用されるという差異がある。

【0004】 一般照明用の白色光放射蛍光層を有する蛍光ランプでは、演色性の改善等のために、赤、緑、青にそれぞれ発光ピークをもつ3種類の蛍光体を混合した、所謂、3波長型の蛍光体層によって白色光放射蛍光層を構成した蛍光ランプが一般的であり、特に、前記3種類の蛍光体として希土類蛍光粉体、すなわち、希土類元素を含有する蛍光粉体を用いた明るくて省エネルギーの蛍光ランプが多く用いられている。かかる希土類蛍光粉体を用いた3波長型の蛍光体層としては、 $\text{Eu}$ 付活酸化イットリウム、 $\text{CeMn}$ 付活ホウ酸ガドリニウムマグネシウムなどの赤色蛍光粉体と、 $\text{Tb}$ 付活アルミン酸セリウムマグネシウム、 $\text{CeTb}$ 付活燐酸ランタン、 $\text{CeTb}$ 付活ケイ酸イットリウム、 $\text{CeTb}$ 付活ホウ酸ガドリニウムマグネシウム、 $\text{Mn}$ 付活ケイ酸亜鉛などの緑色蛍光粉体と、 $\text{Eu}$ 付活アルミン酸バリウムマグネシウム、 $\text{Eu}$ 付活ハロリン酸バリウムカルシウムマグネシウムなどの青色蛍光粉体とを混合したものが一般的である。

## 【0005】

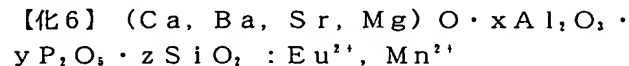
【発明が解決しようとする課題】 近年、前記の一般照明用の蛍光ランプにおいてはより明るくかつより省エネルギーの蛍光ランプが要求されており、より高輝度で、かつ輝度劣化が少ない蛍光体の開発が望まれている。

【0006】 本発明は前記のような課題に鑑みてなされたものであり、従来よりも高輝度で、かつ輝度劣化が少ない蛍光体を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明の第1の蛍光体は下記一般式(化6)の組成を有するものにした。なお、発光ピーク波長( $\lambda_m$ )は420～460nmである。

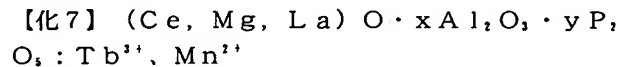
## 【0008】



(式中、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $x + y + z \leq 3$ 、である。)

また本発明の第2の蛍光体は下記一般式(化7)の組成を有するものにした。なお、発光ピーク波長( $\lambda_m$ )は520～560nmである。

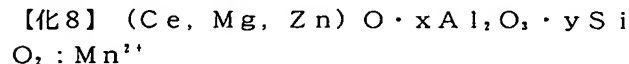
## 【0009】



(式中、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y \leq 3$ である。)

また本発明の第3の蛍光体は下記一般式(化8)の組成を有するものにした。なお、発光ピーク波長( $\lambda_m$ )は500～540nmである。

## 【0010】



(式中、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y \leq 3$ であり、

10

20

30

40

50

(Ce, Mg, Zn)はCe, Mg, 及びZnのうちの少なくとも一種の元素を含むことを表している。)

また本発明の第4の蛍光体は下記一般式(化9)の組成を有するものにした。なお、発光ピーク波長( $\lambda_m$ )は430~470nmである。

【0011】

【化9】  $(Ba, Mg, Sr, Ca)O \cdot xAl_2O_3 \cdot yY_2O_3 : Eu^{2+}, Mn^{2+}$

(式中、 $0 < x < 8$ 、 $0 < y \leq 0.1$ である。)

また本発明の第5の蛍光体は下記一般式(化10)の組成を有するものにした。なお、発光ピーク波長( $\lambda_m$ )は430~470nmである。

【0012】

【化10】  $(Ba, Mg, Sr, Ca)_{10}X_2(PO_4)_8 \cdot yY_2O_3 : Eu^{2+}$

(式中、Xはハロゲン元素、 $0 < y \leq 0.1$ であり、

(Ba, Mg, Sr, Ca)はBa, Mg, Sr, 及びCaのうちの少なくとも一種の元素を含むことを表している。)

【0013】

【発明の実施の形態】前記本発明の第1の蛍光体は、その組成が蛍光輝度の高い優れた蛍光体である既存の  $BaMg_2Al_{14}O_{27} : Eu^{2+}$  や  $Sr_2P_2O_7 : Eu^{2+}$  に近似するもので、この近似する蛍光体よりも輝度劣化が小さい。本蛍光体は、Ca, Ba, Sr, Mg, 及びAl源となり得るこれら金属を含む酸化物、塩酸やリン酸や硝酸や珪酸や炭酸等の金属塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物、シュウ酸やマレイン酸等の有機金属塩等の各化合物を所定量秤量し、これらを十分に粉碎混合した後、還元または酸化雰囲気で1000~1600℃の温度範囲で焼成することによって合成することができる。なお、 $Mn^{2+}$ は必要に応じて付活され、 $Mn^{2+}$ の付活によって510~520nmにも発光ピークを有する蛍光体となる。この場合炭酸マンガナ( $MnCO_3$ )等のMnを含む化合物を更に原料として用いる。

【0014】前記本発明の第2の蛍光体は、その組成が蛍光輝度の高い優れた蛍光体である既存の  $CeMgAl_{11}O_{19} : Tb^{3+}$  ( $\lambda_m = 543nm$ ) や、 $LaPO_4 : Ce^{3+}Tb^{3+}$  ( $\lambda_m = 543nm$ ) に近似するもので、これらの近似する蛍光体よりも輝度劣化が小さい。本蛍光体は、Ce, Mg, La, Al, Tb, 及びMn源となり得るこれら金属を含む酸化物、塩酸やリン酸や硝酸や珪酸や炭酸等の金属塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物、シュウ酸やマレイン酸等の有機金属塩等の各化合物を所定量秤量し、これらを十分に粉碎混合した後、還元または酸化雰囲気で1000~1600℃の温度範囲で焼成することによって合成することができる。

【0015】前記本発明の第3の蛍光体は、その組成が蛍光輝度の高い優れた蛍光体である既存の  $Ce(Mg_{0.999}, Zn_{0.001})OAl_{11}O_{19} : Mn^{2+}_{0.02}$  ( $\lambda_m = 517$

nm)に近似するもので、この近似する蛍光体よりも蛍光輝度が更に高く、かつ、輝度劣化が小さい。本蛍光体は、Ce, Mg, Zn, Al, 及びMn源となり得るこれら金属を含む酸化物、塩酸やリン酸や硝酸や珪酸や炭酸等の金属塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物、シュウ酸やマレイン酸等の有機金属塩等の各化合物を所定量秤量し、これらを十分に粉碎混合した後、還元または酸化雰囲気で1000~1600℃の温度範囲で焼成することによって合成することができる。

【0016】前記本発明の第4の蛍光体は、その組成が蛍光輝度の高い優れた蛍光体である既存の  $BaMgSrAl_{14}O_{27} : Eu^{2+}$  ( $\lambda_m = 450nm$ ) に近似するもので、この近似する蛍光体よりも輝度劣化が小さい。本蛍光体は、Ba, Mg, Sr, Ca, Y, Eu及びAl源となり得るこれら金属を含む酸化物、塩酸やリン酸や硝酸や珪酸や炭酸等の金属塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物、シュウ酸やマレイン酸等の有機金属塩等の各化合物を所定量秤量し、これらを十分に粉碎混合した後、還元または酸化雰囲気で1000~1600℃の温度範囲で焼成することによって合成することができる。なお、 $Mn^{2+}$ は必要に応じて付活され、 $Mn^{2+}$ の付活によって510~520nmにも発光ピークを有する蛍光体となる。この場合炭酸マンガナ( $MnCO_3$ )等のMnを含む化合物を更に原料として用いる。

【0017】前記本発明の第5の蛍光体は、その組成が蛍光輝度の高い優れた蛍光体である既存の  $(Ba, Sr, Ca)_8Cl(PO_4)_6 : Eu^{2+}$  ( $\lambda_m = 450nm$ ) に近似するもので、この近似する蛍光体よりも蛍光輝度が更に高く、かつ、輝度劣化が小さい。本蛍光体は、Ba, Mg, Sr, Ca, Y, 及びEu源となり得るこれら金属を含む酸化物、塩酸やリン酸や硝酸や珪酸や炭酸等の金属塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物、シュウ酸やマレイン酸等の有機金属塩等の各化合物を所定量秤量し、これらを十分に粉碎混合した後、還元または酸化雰囲気で1000~1600℃の温度範囲で焼成することによって合成することができる。

【0018】なお、前記の本発明の第1~第5の蛍光体の合成時、原料化合物を焼成する際の焼成炉内ガスとしては水蒸気や水素入り窒素ガス等が用いられる。また、得られる蛍光体粉(粒子)の粒子形状は、焼成時の温度、原料化合物の種類、及び蛍光体そのものの組成等によって制御されるが、ドーピング法、スプレードライ法、及びプラズマ熔射法等を用いることによって球状の蛍光体粒子を得ることも可能である。

【0019】

【実施例】

(実施例1)前記の製法に従って組成が  $(Ba_{0.999}, Mg_{0.001})O \cdot 1.5Al_2O_3 \cdot 0.1P_2O_5 \cdot 0.1SiO_2 : Eu^{2+}$  である蛍光体を得た。

【0020】得られた蛍光体の紫外線励起による輝度は

5

従来の(既存の)  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{11}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  と同程度で、またこの蛍光体を用いて実際に蛍光ランプを作製し、ライフ特性(2000時間点灯後の光束維持率)を測定したところ、前記従来の(既存の) 蛍光体を用いて作製した蛍光ランプのライフ特性よりも優れていた。

【0021】(実施例2) 前記の製法に従って組成が  $(\text{Ce}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{La}_{0.2})\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{P}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  である蛍光体を得た。

【0022】得られた蛍光体の紫外線励起による輝度は従来の(既存の) 蛍光体である  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Tb}^{3+}$  のそれよりも大きく、またこの蛍光体を用いて実際に蛍光ランプを作製し、ライフ特性(2000時間点灯後の光束維持率)を測定したところ、前記従来の(既存の) 蛍光体を用いて作製した蛍光ランプのライフ特性よりも優れていた。

【0023】(実施例3) 前記の製法に従って組成が  $(\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})\text{O} \cdot 1.3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.3\text{SiO}_2:\text{Mn}^{2+}$  である蛍光体を得た。

【0024】得られた蛍光体の紫外線励起による輝度は従来の(既存の) 蛍光体である  $\text{Ce}(\text{Mg}_{0.1}, \text{Zn}_{0.1})\text{OAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$  のそれよりも大きく、またこの蛍光体を用いて実際に蛍光ランプを作製し、ライフ特性(2000時間点灯後の光束維持率)を測定したところ、前記従来の(既存の) 蛍光体を用いて作製した蛍光ランプのライフ特性よりも優れていた。

6

【0025】(実施例4) 前記の製法に従って組成が  $(\text{Ba}_{0.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1})\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.01\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  である蛍光体を得た。

【0026】得られた蛍光体の紫外線励起による輝度は従来の(既存の) 蛍光体である  $\text{BaMgSrAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  のそれと同程度で、この蛍光体を用いて実際に蛍光ランプを作製し、ライフ特性(2000時間点灯後の光束維持率)を測定したところ、前記従来の(既存の) 蛍光体を用いて作製した蛍光ランプのライフ特性よりも優れていた。

【0027】(実施例5) 前記の製法に従って組成が  $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 0.01\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$  である蛍光体を得た。

【0028】得られた蛍光体の紫外線励起による輝度は従来の(既存の) 蛍光体である  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cl}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$  のそれよりも少し大きく、またこの蛍光体を用いて実際に蛍光ランプを作製し、ライフ特性(2000時間点灯後の光束維持率)を測定したところ、前記従来の(既存の) 蛍光体を用いて作製した蛍光ランプのライフ特性よりも優れていた。

【0029】

【発明の効果】以上のように、本発明の蛍光体によれば、輝度劣化の少ない優れた蛍光体を得ることができ、明るくかつ省エネルギーの蛍光ランプを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

H01J 61/44

識別記号

庁内整理番号

F I

H01J 61/44

技術表示箇所

N